**1.Дубление и обработка кожи**

***Dean B. Baker***

     *Некоторая часть текста основана на статье В.П. Гупта из 3-го издания этой Энциклопедии, в которую внесены изменения.*

 Дубление - это химический процесс, которые превращает шкуры и кожу животных в выделанную кожу. Термин шкура используется для обозначения кожи больших животных (например, коров или лошадей), в то время как термин кожа используется для обозначения кожи маленьких животных (например, овец). Шкуры и кожи являются, главным образом, побочными продуктами скотобоен, хотя они могут быть также продуктом умерших естественным образом животных или животных, которые были пойманы или убиты на охоте. Дубильная промышленность обычно размещается вблизи районов, где разводят скот; однако шкуры и кожи могут также консервироваться и транспортироваться до дубления, чтобы промышленные предприятия могли быть распределены по территории.

Процесс дубления состоит в укреплении протеиновой структуры кожи путем создания связей между цепочками пептидов. Шкура состоит из трех слоев: эпидермиса, дермиса и подкожного слоя. Дермис состоит на 30-35% из протеинов, которые представляют собой, в основном, коллаген с остаточным количеством воды и жира. Дермис используется для производства кожи после того, как при помощи химических и механических средств были удалены другие слои. В процессе дубления используются кислоты, щелочи, соли, энзимы и дубильные вещества для растворения жиров и неволокнистых протеинов, а также химических связей волокон коллагена.

Дубление практикуется с доисторических времен. Старейшая система дубления основана на химическом воздействии растительных материалов, содержащих танин (дубильную кислоту). Из частей растений, которые богаты танином, берется вытяжка, и перерабатывается в дубильный раствор. Шкуры смачиваются в котлах и баках в сильном растворе, до тех пор, пока они не будут выдублены, что может занять несколько недель или месяцев. Этот процесс используется в странах с низким уровнем развития технологии, а также в развитых странах для производства более плотной, толстой кожи для подошв обуви, сумок, кейсов и ремней, хотя в этот процесс и были внесены изменения для сокращения времени, необходимого для дубления. Химическое дубление, использующее минеральные соли, такие как сульфат хрома, начало использоваться во второй половине 19-го века и стало основным процессом, используемым для производства более мягкой и тонкой кожи для таких товаров, как ручные сумки, перчатки, одежда, обивка и верхняя часть обуви. Дубление может выполняться с использованием рыбьего жира и синтетических видов танина.

Имеется огромное количество разных видов дубильного оборудования и приспособлений, отличающихся друг от друга по размеру и типу. Одни кожевенные заводы в значительной степени механизированы и используют автоматические системы закрытого типа, а также большее количество химикатов, в то время как другие все еще используют в большом объеме ручной труд и природные дубильные вещества и методы, которые, в сущности, оставались неизменными в течение столетий (См. Рис. 88.1).

Тип необходимого продукта (например, кожа, которая будет интенсивно использоваться, или тонкая гибкая кожа) влияет на выбор дубильных веществ и требуемую обработку.

*Рис. 88.1     Ручные методы работы на кожевенном заводе в Афганистане*



**Описание процесса**
 Производство кожи можно разделить на три этапа: подготовка кожи для дубления (которая включает такие процессы, как удаление волос и прилегающего мяса), процесс дубления и процесс обработки. Обработка включает механические процессы для придания формы и гладкости кожи и химическую обработку для придания цвета, смазки, смягчения и обработки поверхности кожи (См. Рис. 88.2). Все эти процессы могут происходить на одном оборудовании, хотя, как правило, обработка кожи производится в местах, отличных от тех, где происходило дубление, чтобы воспользоваться разницей в транспортных издержках и местных рынках. Как следствие, это влияет на перекрестное загрязнение между процессами.

*Рис. 88.2     Типичные процессы дубления и обработки кожи*


 *Консервирование и перевозка*. Поскольку необработанные шкуры и кожа быстро портятся, перед отгрузкой на кожевенный завод они консервируются и подвергаются дезинфекции. Шкуры или кожа сдираются с туши, а затем специальным образом консервируются. Консервирование может осуществляться разными средствами. Консервирование при помощи сушки удобно в районах, где превалирует жаркий и сухой климат. Сушка состоит из натягивания шкур на каркасы или раскладывания их на солнце на земле. Сухое соление - другой метод консервации шкур - состоит в натирании мясной стороны шкуры солью. Консервирование соленым раствором состоит в погружении шкур в раствор с хлоридом натрия, в который может быть добавлен нафталин. Консервирование соленым раствором - это наиболее распространенная форма консервирования в развитых странах.

Перед отгрузкой шкуры обычно обрабатывают ДДТ, хлоридом цинка, хлоридом ртути, хлорфенолами или другими веществами для дезинфекции. Эти вещества могут представлять опасность как при консервировании, так и при приеме на кожевенном заводе.

*Подготовка*. Консервированные шкуры и кожи подготавливаются при помощи нескольких операций, которые собирательно называются операциями по подготовке. Сначала шкуры сортируются, приводятся в порядок, а затем промываются в баках или барабанах. Дезинфекторы, такие как хлорная известь, хлор и кислый фторид натрия, растворенные в воде, предотвращают гниение шкур. Химикаты, такие как каустическая сода, сульфид натрия и поверхностно-активные вещества, добавляются в воду для ускорения размачивания сухих соленых или сухих шкур.

Размоченные шкуры и кожа затем смазываются известью путем погружения в раствор извести, чтобы отделился эпидермис, корни волос и другие нежелательные растворимые протеины и жиры. В другом методе применяются депиляторная паста из известняка, сульфида и соли, которая наносится на внутреннюю сторону кожи, чтобы сохранить волосы и шерсть. С известкованных шкур удаляются волосы, а затем уничтожаются остатки мяса. Остатки эпидермиса и корней тонких волос удаляются механическим путем во время чистки.

За этими операциями следуют операции обеззоливания и смягчение кожи шлифующими солями, такими как сульфат аммония и хлорид аммония, а затем действие протеолитических энзимов нейтрализует сильную щелочную реакцию известкованных шкур. При протравливании шкуры помещаются в кислую среду, состоящую из хлорида натрия и серной кислоты. Кислота необходима, потому что дубильные хромовые вещества не растворяются в щелочных условиях. Шкуры, дубление которых проводилось при помощи растительных средств, не должны подвергаться операциям протравливания.

Многие из операций подготовки выполняются в ходе обработки шкур в растворах с использованием больших котлов, баков или барабанов. Растворы подаются через трубы или вливаются в контейнеры, которые позже опорожняются через трубы или дренажные каналы в рабочем помещении. Химикаты могут добавляться в контейнеры через трубы или вручную рабочими. Для защиты дыхательных путей и кожных покровов необходимы хорошая вентиляция и оборудование для защиты персонала.

*Дубильная площадка*. Для дубления могут использоваться разные вещества, но значительно различаются между собой только растительное и хромированное дубление. Растительное дубление может выполняться либо в котлах, либо во вращающихся барабанах. Быстрое дубление, при котором используются высокие концентрации дубильных веществ, осуществляется во вращающихся барабанах. Процесс хромированного дубления, используемый чаще всего, - это однованный метод, при котором шкуры выделываются в коллоидном растворе сульфата хрома (III) до тех пор, пока процесс дубления не завершится. Двухванный метод хромированного дубления использовался в прошлом, но в ходе этого процесса было возможно воздействие со стороны шестивалентных солей хрома, и требовалось выполнение большого количества ручных операций со шкурами. Двухванный процесс в настоящее время считается устаревшим и редко используется.

После проведения дубления шкуры обрабатываются для придания им определенной формы и кондиционирования. Шкуры извлекаются из раствора и отжимаются для удаления избыточной воды. Хромированная кожа должна пройти нейтрализацию после дубления. Расщепление - это продольное разделение влажной или сухой кожи, которая является слишком толстой для таких изделий как верхняя часть обуви и изделия кожгалантереи. Вальцовые машины с режущими лезвиями используются для приведения кожи к нужной толщине. При разделении или шлифовки сухой кожи возможно образование большого объема пыли.

*Повторное дубление, окрашивание цвета и клерование жиров.* После дубления большая часть кож, за исключением кож, предназначенных для подошв, проходит процесс окрашивания. Вообще, окрашивание выполняется сериями; повторное дубление, окрашивание и клерование жиров выполняются последовательно в одном и том же барабане, за которыми сразу следуют мойка и сушка. Используются три основных типа красителей: кислые, основные и непосредственные. Смесь красок используются, чтобы получить точный желательный оттенок, и, таким образом, состав, чаще всего, известен только поставщику. Цель клерования жиров состоит в том, чтобы смазать кожу и придать ей прочность и гибкость. Используются смазки, натуральные жиры, их трансформационные изделия, минеральные масла и некоторые синтетические жиры.

*Обработка*. После окрашивания кожа, прошедшая дубление растительными веществами, подвергается механическому воздействию (стабилизации и прокатке), после которой осуществляется окончательная полировка. Процесс обработки для хромированной кожи включает серию механических операций и, обычно, применение покрывающего слоя для поверхности кожи. Тяжка - это механическая операция взбивания для того, чтобы сделать кожу мягкой. Для улучшения окончательного внешнего вида зернистая сторона кожи шлифуется при помощи пескоструйного барабана. Этот процесс генерирует огромное количество пыли.

При помощи растворителей, пластификаторов, связующих веществ и пигментов осуществляется окончательная обработка. Растворы этих веществ применяются посредством наплавленных слоев, покрытия потоком и спреями. Некоторые кожевенные заводы используют ручной труд для окончательной обработки при помощи наплавленных слоев, но обычно это делают машины. При покрытии потоком раствор перекачивается в резервуар, расположенный сверху от конвейера, по которому движется кожа, и стекает на нее. В большинстве случаев окрашенная краской или спреем кожа высушивается не в печах, а на поддонах на полках. Эта практика обеспечивают большую поверхность испарения и приводит к загрязнению воздуха.

**Опасности и их предотвращение**
 *Опасность, связанная с инфекциями*. На ранних этапах операций по подготовке может быть некоторый риск инфекции из-за зоонозов от сырья. Было признано, что рабочие, занимающиеся шкурами и кожей, в частности, сухими и высушенными солеными шкурами, могли заболеть сибирской язвой. Эта опасность была фактически исключена на кожевенных заводах благодаря дезинфекции до отгрузки на заводы. Колонии грибков могут развиваться на коже и на поверхности растворов.

*Травмы*. Скользкие, влажные и жирные полы представляют собой серьезную опасность во всех помещениях кожевенного завода. Все полы должны быть из непроницаемого материала, иметь ровную поверхность и быть снабжены хорошим дренажем. Основную роль играет хорошее обслуживание. Механическая передача шкур и кожи с одной операции на другую и хороший дренаж растворов из баков и барабанов поможет сократить число протечек и эргономичные проблемы при использовании ручного труда. Открытые котлы и баки должны быть огорожены для предотвращения травм из-за ожогов или возможности утонуть.

Имеется много опасностей, связанных с работающими деталями машин, например, есть вероятность травм, вызванных вращающимися барабанами, барабанами и ножами. Необходимо обеспечить эффективное ограждение. Должны быть огорожены все передающие машины, ремни, блоки и шестерни.

Некоторые операции, связанные с ручным подъемом шкур и кожи, представляют собой эргономическую опасность. Шум, связанный с машинами, представляет собой другую потенциальную опасность.

*Пыль.* Пыль образуется в ходе разных дубильных операций. Химическая пыль может образовываться во время загрузки в барабаны для обработки шкур. Кожная пыль образуется во время механических операций. Основным источником пыли является шлифовка. Пыль на кожевенных заводах может быть насыщена химикатами, а также частичками волос, плесени и экскрементов. Для удаления пыли необходимо наличие эффективной вентиляции.

*Химическая опасность.* Большое количество разных кислот, щелочей, дубильных веществ, растворителей, дезинфекторов и других химикатов может быть веществами, раздражающими дыхательные пути и кожу. Пыль растительных дубильных материалов, известняк, кожа и химические испарения, возникающие в ходе разнообразных процессов, могут вызывать хронические бронхиты. Некоторые химикаты могут вызывать контактные дерматиты. Язвы от хрома, особенно на руках, могут образоваться при хромированном дублении. При проведении подготовительных операций существует риск со стороны сульфидов и сульфатов. Поскольку они представляют собой щелочные вещества, существует вероятность образования газообразного сульфида водорода, если эти вещества соприкасаются с кислотами.

*К веществам, которые могут потенциально вызвать рак,* используемым при дублении кожи и обработке, относятся шестивалентные соли хрома (в прошлом), анилиновые краски и азокрасители, растительные дубильные вещества, органические сольвенты, формальдегид и хлорфенолы. International Agency for Research on Cancer (IARC) провело оценку кожевенной промышленности в начале 80-х гг. и заключило, что нет никаких оснований предполагать, что существует взаимосвязь между дублением кожи и раком носа (IARC 1981). Отчеты об отдельных случаях и эпидемиологические исследования, проведенные после исследования IARC, показали, что рабочие, занимающиеся дублением кожи и конечной обработкой, подвергаются риску заболеть раком, в том числе раком легких, синусно-носовой раком и раком поджелудочной железы, из-за кожной пыли и дубления (Mikoczy et al. 1996), а также раком мочевого пузыря и тестикулярным раком из-за красок или сольвентов в ходе процесса обработки (Stern et al. 1987). В настоящее время ни одна из этих связей ясно не установлена.

**2.Каковы отличия в структуре и свойствах картонов однослойного и многослойного**

Картоны получают много- или однослойным отливом (формированием). При многослойном отливе необходимую толщину картона получают путем многократного наслаивания элементарных слоев волокнистой массы на сетку машины. Картоны однослойного отлива характеризуется небольшой разницей свойств в разных направлениях и более высоким сопрпотивлением расслаиванию.

 Строение картонов и бумаги зависит от строения волокон и способа получения листа. Строение волокон определяется видом сырья и способом размола. Способ получения листа существенно влияет на характер переплетения волокон их взаимное расположение, прочность связи. Свойства картонов и бумаги зависят так же от вида, количества и распределения проклеивающих веществ в волокнистой массе.

 Структура картонов однослойного отлива относительно равномерна, не наблюдается существенных различий по толщине листа. В картонах многослойного отлива явно выражена слоистая структура и преимущественное расположение волокон в направлении движения сетки.

 В процессе изготовления бумаги волокна массы ориентируются преимущественно по направлению ее движения в машине, причем в большей степенина нижней (сеточной) стороне листа. Поэтому бумага анизотропнаив продольном и поперечном направлениях, а также по толщине листа. Анизотропность усиливается тем, что проклеивающих веществ и наполнителей на сеточной стороне меньше, чем у листовой.

 Из показателей химического состава для картонов и бумаги нормируется только влажность.

 Из показателей физико-механических свойств состав обувных картонов нормируются (ГОСТ 9542-75) толщина, плотность, намокаемость, набухаемость, гигроскопичность, потостойкость, предел прочности при растяжении и удлинении при разрыве, жесткость и истираемость во влажном состоянии.

 **Толщина.** Толщина картонов однослойного отлива зависит от концентрации и степени размола волокнистой массы, скорости движения сетки машины и других факторов, толщина картонов многослойного отлива- от толщины и числа элементарных слоев, толщина которых зависит в основном от концентрации волокнистой массы.

 **Плотность.** На плотность картонов влияют степень размола волокнистой массы вид и количество проклеивающих веществ, степень уплотнения слоев при прессовании и каландровании.

 **Предел прочности при растяжении и удлинение при разрыве.**

 Для картонов многослойного отлива предел прочности при растяжении в продольном направлении (вдоль направления отлива) значительно выше, чем в поперечном направлении. В картонах однослойного отлива эта разница малозаметна. Удлинения при разрыве в поперечном направлении у картонов несколько выше, чем в продольном.

 **Истираемость во влажном состоянии.** Сопротивление истиранию зависит от структуры и состава картона. Картоны многослойного отлива имеют сопротивление истиранию значительно меньше, чем однослойного отлива. Это объясняется прежде всего слабой взаимосвязью слоем многослойного картона, а также наличием в однослойных картонах латексных проклеек, обеспечивающих более прочную связь волокон, чем битумно-канифольные.

 **Устойчивость картонных деталей к изменению формы.** Устойчивость картонных деталей к изменению формы зависит от волокнистого состава, способа отлива, типа проклейки и толщины картона. Наиболее устойчивы к сохранению формы картоны однослойного отлива из кожевенного волокна.